

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-155588

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

C25B 3/02

C25B 11/12

(21)Application number : 2001-350592

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 15.11.2001

(72)Inventor : FUCHIGAMI TOSHIO

NOJIMA HIDEYUKI

ATOBE MASATO

ISHII HIDEKI

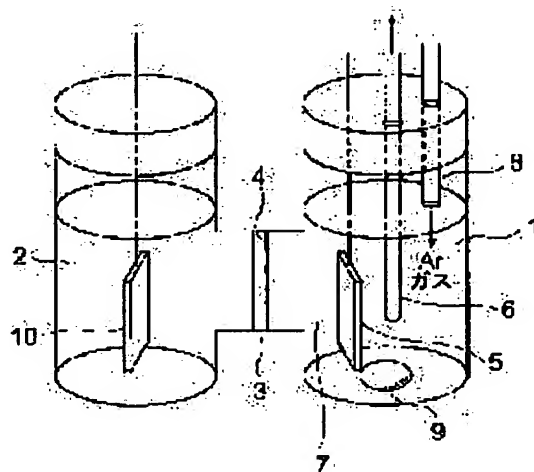
NISHIKI YOSHINORI

FURUTA TSUNETO

(54) ELECTROLYTIC PRODUCTION METHOD OF ORGANIC COMPOUND AND ELECTRODE FOR ELECTROLYTIC PRODUCTION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive electrode which performs electrolytic synthesis of an organic cyanocompound with keeping an efficiency by means of a noble metal electrode.

SOLUTION: Electrolytic cyanidation reaction of an organic compound is performed on an anode 5 which carries electroconductive diamond on the surface. By means of the electrolytic synthesis using the diamond electrode which is inexpensive more than the noble metal electrode, the organic cyanocompounds can be obtained with electrolytic efficiency almost equal to that of the noble metal electrode.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

06.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3716204

[Date of registration]

02.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-155588

(P2003-155588A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 5 B 3/02

11/12

識別記号

F I

C 2 5 B 3/02

11/12

テマコード*(参考)

4 K 0 1 1

4 K 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-350592(P2001-350592)

(22) 出願日 平成13年11月15日 (2001.11.15)

(71) 出願人 390014579

ベルメレック電極株式会社

神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(72) 発明者 淵上 壽雄

神奈川県川崎市麻生区白山4-5-2-808

(72) 発明者 野嶋 英之

神奈川県相模原市東林間8-13-12-103

(72) 発明者 跡部 真人

神奈川県大和市中央林間5-13-13-204

(74) 代理人 100086726

弁理士 森 浩之

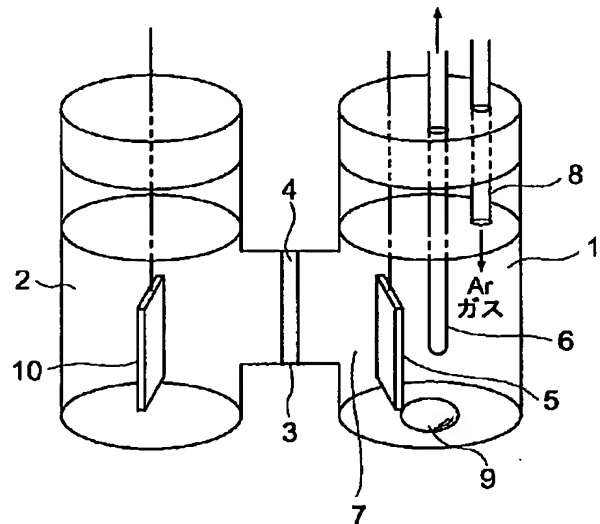
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機化合物の電解製造方法及び電解製造用電極

(57) 【要約】

【課題】 従来から有機シアン化合物の電解合成は殆どが白金などの貴金属電極を使用して行われているが、該貴金属電極が高価であり、コスト面から満足できる方法ではなかった。本発明は貴金属電極による有機シアン化合物の電解合成効率をほぼ同等に維持したまま、より安価な電極により有機シアン化合物の電解合成を行える電極を提供することを目的とする。

【解決手段】 その表面に導電性ダイヤモンドを担持した陽極5を使用して有機化合物の電解シアノ化反応を行う。この電解合成によると貴金属電極より安価なダイヤモンド電極により該貴金属電極とほぼ同等の電解効率で有機シアン化合物が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含む電解用電極を使用して有機化合物を電解し、対応する有機シアン化合物を生成することを特徴とする有機化合物の電解製造方法。

【請求項 2】 電解反応の原料が、ピロール誘導体、アミン誘導体、N-メチルカルバゾール、インドール誘導体、スチルベン、アントラセン、ベンゾチオフェン及びフェニルアルキルエーテル誘導体から成る群から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載の有機化合物の製造方法。

【請求項 3】 少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含むことを特徴とする有機シアン化合物電解製造用電極。

【請求項 4】 三次元電極として使用される請求項 3 に記載の有機シアン化合物電解製造用電極。

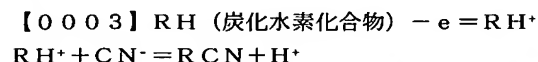
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機シアン化合物を効率良く製造するための方法、及び該方法に使用できる電解製造用電極に関する。

【0002】

【従来の技術】電解法はクリーンな電気エネルギーを利用して、反応試薬を用いずに化学を行うことができる化学合成手段のひとつであり、電流密度により反応速度を制御でき、また電位を規制することで生成物を選択できる特徴を有している。有機化合物の電解合成の分野では、安定で反応を促進する非水溶媒を利用することにより、多くの有機化合物の酸化還元プロセスが実用化されている。電解法は電極表面での不均一相反応であるため大量生産には不向きであるが、選択的な合成が可能であるため、付加価値の大きい物質を新規な電解合成系で製造することが検討されている。有機反応の 1 種であるシアノ化反応は、酸化反応でありかつ炭素-炭素結合生成反応でもあり、有機合成プロセス上の重要な反応である。このシアノ化反応は一般的に下式のように進行する。



【0004】通電の有機電解反応で酸化を行う電極である陽極としては、一般に酸化鉛、酸化錫、白金、DS A、黒鉛、アモルファスカーボン (grassy carbon: G C) 等が使用され、還元を行う電極である陰極としては、一般に鉛、鉄、白金、チタン、カーボン等が使用される。電極基体として使用しうる材料は、寿命の長期化を達成しつつ処理表面の汚染を防止するために耐食性を有することが好ましく、電極への給電のための給電体は陽極用としてはチタン等の弁金属又はその合金の使用が望ましく、陽極触媒としては白金やイリジウム等の貴金属及びそれらの酸化物の使用が望ましい。しかしながら

これらの高価な材料を使用しても、通電を行うと電流密度や通電時間に応じて材料が消耗し、電解液中に溶出することが知られており、より耐食性の優れた電極が望まれている。特に有機系の電解液中で耐性のある電極材料が少なく、通常は炭素系材料が使用されるが、消耗が激しく安定な操業が困難であった。白金などの貴金属は比較的安定であるが、収率及び選択性の面で不十分で、更に高価であることが実用化の障害となっている。

【0005】前述の黒鉛や非晶質カーボン材料は従来から電極材料として知られているが、特に陽極極時に激しい消耗がある。他方ダイヤモンドは、熱伝導性、光学的透過性、高温かつ酸化に対する耐久性に優れており、特にドーピングにより電気伝導性の制御も可能であることから、半導体デバイス、エネルギー変換素子等として有望視されている。電気化学用電極としては、Swainらはダイヤモンドの酸性電解液中での安定性を報告し [Journal of Electrochemical Society, Vol.141, p.3382 (1994)]、他のカーボン材料に比較して遥かに優れていることを示唆した。米国特許第5,399,247号明細書は、ダイヤモンドを陽極材料に用いて有機廃水が分解できることを示唆している。Fotiは、有機物の電解酸化分解において白金と異なる分解機構により有機物の二酸化炭素への分解が促進されることを報告している [Electrochemical and Solid-State Letters, Vol.2, p.228-230 (1999)]。更に安藤が有機化合物の電解合成について報告し (特開2000-204492号公報)、フッ素化用電極としてダイヤモンド電極が有効であることを指摘しているが、収率などの詳細な検討は行われていない。又導電性ダイヤモンドを含む電極を用いて有機硫黄化合物を電解合成することが提案されている (特願2000-386998)。

【0006】高電流密度及び高電位領域での工業的な利用に関する報告は十分ではないが、最近になってダイヤモンド電極は水の分解反応に対して不活性であり、酸化反応以外では酸素やオゾンの生成に利用できることが報告されている [Japanese Journal of Applied Physics, Vol.36, L260, (1997)]。従って反応物質である有機化合物が電位的に酸化還元が進行しうる範囲であれば、それらの電解反応が優先し、水系においても有機化合物の電解が容易に進行する。

【0007】

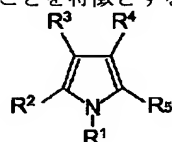
【発明が解決しようとする課題】前述した各電解反応には炭素-炭素結合形成反応に関する記載はなく、従って有機合成プロセス上の重要な反応であるシアノ化反応に関する記載、つまり芳香族化合物や脂肪族化合物のシアノ化に関する記載がない。本発明は、従来の有機シアン化合物の電解製造におけるコスト面と操業上の効率面が両立し得ない問題点を解消し、貴金属電極を使用するのとはほぼ同等の収率及び選択率で有機シアン化合物を電解製造できる比較的安価な電解方法及びこの方法で使用可能な有機シアン化合物の電解製造用電極を提供すること

を目的とする。

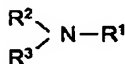
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含む電解用電極を使用して有機化合物を電解して、対応する有機シアン化合物を生成することを特徴とする有機化合物の電解製造方法、及び少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含むことを特徴とする有機シアン化合物の電解製造用電極である。

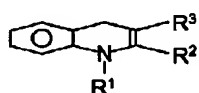
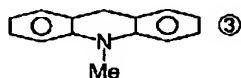
【0009】以下本発明を詳細に説明する。本発明は、有機シアン化合物の電解合成用の電極として導電性ダイヤモンド電極を使用することを特徴とする。このダイヤ



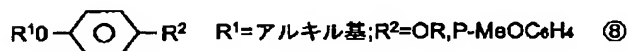
R^2 又は $R^5=H, R^1=Me, Ph$
 $R^3, R^4=H, \text{アルキル基}, \text{エステル基}$ ①



$R^1=\text{アルキル基}; R^2, R^3=H, \text{アルキル基}, \text{芳香族基}$
 $R^1=\text{アルキル基}; R^2=R^3=(CH_2)_n (n=4,5)$
 $R^1=C_nF_{2n+1}CH_2; R^2, R^3=H, \text{アルキル基}, \text{芳香族基}$
 $R^1=C_nF_{2n+1}CH_2; R^2=R^3=(CH_2)_n (n=4,5)$ ②



$R^1=H, Me; R^2=H; R^3=\text{アルキル基}$
 $R^1=H, Me; R^2=\text{アルキル基}; R^3=H$ ④



$R^1=\text{アルキル基}; R^2=OR, P-MeOC_6H_4$ ⑧

【0011】目的とする電解反応はシアノ化反応、つまり有機化合物の炭素鎖、芳香族ベンゼン環の炭素原子、複素環の炭素原子等に結合した水素原子とシアノ基の置換による炭素-炭素原子の形成反応である。使用する導電性ダイヤモンド電極は、金属などの給電体上に形成することが望ましい。ダイヤモンド電極は、熱フィラメント法、CVD法、マイクロ波プラズマCVD法、プラズマアークジェット法及びPVD法等により形成できる。前記マイクロ波プラズマCVD法では、周波数が2~3 GHzのマイクロ波により原料をラジカル化する。

【0012】従来からの超高压による合成ダイヤモンド粉末を使用する場合も、樹脂やセラミクス等の結合材に

モンド電極は特に反応選択性に顕著な改良が見られ、比較的高収率で目的の有機シアン化合物を合成できる。その理由は明確になっていないが、シアニイオンのダイヤモンド電極上への吸着挙動が白金やGCと異なるからであると推察できる。本発明の原料となる有機シアン化合物は特に限定されず、ピロール誘導体(式①)、アミン誘導体(式②)、N-メチルカルバゾール(式③)、インドール誘導体(式④)、スチルベン(式⑤)、アントラセン(式⑥)、ベンゾチオフェン(式⑦)及びエーテル誘導体(式⑧)等が広く使用できる。

【0010】

【化1】

より、あるいは焼成により酸化物を形成させながら固定しても良い。導電性ダイヤモンドの体積率は、電気抵抗を小さくし、有効な電極面積を増加させるために30%以上が望ましい。特に電極表面にフッ素樹脂などの疎水性成分を用いると対象とする有機化合物を捕捉しやすくなるため、反応効率を向上させることができる。ダイヤモンドの合成法によっては一部が非ダイヤモンド成分を生成し、ダイヤモンド成分中に含有されることがある。これら非ダイヤモンド成分等の耐食性のない炭素成分は電解液中に溶解して消耗するため実用的な影響は小さいが、使用前に酸洗浄などにより除去しておくことが望ましい。

【0013】前記集電体の材料は導電性であれば問題ないが、チタン、ニオブ、タンタル、シリコン、カーボン、ニッケル、タングステンカーバイドなどの板、打抜き板、金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体等が好ましく使用できる。電極や集電体と基板の間には、密度性向上と基板の保護と目的として中間層を形成しても良い。この中間層としては、炭化物、酸化物等がある。基板表面の粗面化は密着性と反応面積の増大に寄与する。この粗面化時に、ダイヤモンド粉末を核として基板表面に附着させておくと均一なダイヤモンド層の成長に寄与する。

【0014】代表的なダイヤモンド電極製造方法である熱フィラメント法について説明する。炭素源となるアルコール等の有機化合物を水素ガス等の還元雰囲気うちに、フィラメントを炭素ラジカルが生成する温度1800-2400℃に加熱する。そして前記雰囲気内に、ダイヤモンドが析出する温度領域(750-950℃)になるように給電体や電極基体を配置する。このときの原料有機化合物の望ましい水素に対する濃度は0.1-10容量%、供給速度は反応容器のサイズにも依るが0.01-10リットル/分、圧力が15-760mmHgである。前記電極基体上には通常0.01-1μmの粒径のダイヤモンド微粒子が析出する。このダイヤモンドの層の厚さは操作時間の増減により調節すれば良く、該厚さは電極基体への電解液の浸入を防ぐ目的ために0.1-50μmとすることが好ましく、1-10μmとすることが特に好ましい。

【0015】良好な導電性を得るためには、原子価の異なる元素を微量添加することが不可欠であり、ホウ素やリンの好ましい含有率は1-10000ppmであり、より好ましい含有率は100-10000ppmである。具体的な化合物としては、毒性の低い酸化ホウ素や五酸化リンなどがある。無定形酸化珪素との複合物質であるDLN(diamond-like nano-composite)なども使用できる。このようにして製造したダイヤモンド粒子は前述の通り基体や給電体上に担持させて通常の電極として使用しても良いが、流動床や固定床で三次元電極として使用すると、反応面積が増大して処理能力が向上する。

【0016】電解槽材料としては、有機化合物に対する耐久性、安定性の観点から、ガラスライニング材料、カーボン、耐食性の優れたチタン、ステンレス及びPTFE樹脂などが好ましく使用できる。電解条件は、温度が5-40℃、通常の電極を使用する場合の電流密度が0.01-10A/dm²であることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】次に添付図面に基づいて本発明の有機シアン化合物製造用導電性ダイヤモンド電極を有する電解槽の一実施形態を説明するが、本発明はこれに限

定されるものではない。

【0018】図1は、本発明の有機化合物の電解製造方法に使用可能な隔膜型電解槽の概略断面図である。円筒状の2本の電解筒にはそれぞれ作用極室1と対極室2が形成され、両極室1及び2は幅狭の連結筒3で連結され、該連結筒3内にはガラス隔膜4が設置され、前記作用極室1と対極室2を区画している。前記作用極室1内には、ドーパントが添加されたダイヤモンド粒子から成形された板状の陽極5、及びこの陽極5に近接して塩橋が充填された参照極6が電解液7に浸漬した状態で收容されている。この参照極6の陽極5とは反対側に電解液7内にアルゴン等の不活性ガスを供給するために供給管8が配置され、前記参照極及び陽極の下方には電解液攪拌用の攪拌子9が位置している。

【0019】前記対極室2内には白金板等から成る陰極10が收容されている。このような構成から成る隔膜型電解槽を使用して、電解シアノ化反応を行うためには、原料である有機化合物基質、溶媒と陽極液を前記作用極室1に注入し、対極室2には適宜の電解質を溶解した陰極液を注入し、攪拌子9を回転させながら両極間に通電すると、作用極室1内の陽極液中の原料が陽極表面で酸化的にシアノ化反応を受けて所定の有機シアン化合物が合成される。

【0020】次に本発明に係る有機化合物の電解シアノ化に関する実施例及び比較例を記載するが、これらは本発明を限定するものではない。

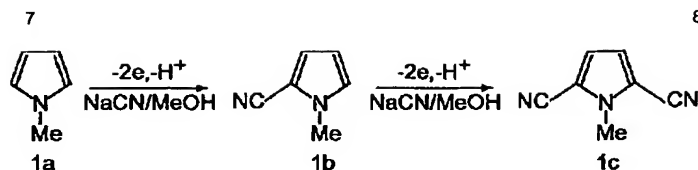
【0021】実施例1

図1に示す電解槽を使用し次のようにして電解シアノ化を行った。ニオブ基板の両面にプラズマCVD法により5μmの厚さで導電性ダイヤモンドを析出させて電解面積が400mm²(20mm×20mm)の陽極とした。陰極は電解面積が600mm²(20mm×30mm)の白金板を使用し、ガラスフィルターを隔膜とする隔膜型電解槽を組み立てた。

【0022】0.4MのNaCN-メタノール溶液30mlをアルゴンで脱酸素して電解液とし、前記電解槽に満たした。この電解液中に基質として40mMの1-メチルピロール(物質1a)を加え、25℃で定電流電解(通電量は48240C/モル)を行った。電解生成物をガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、生成物1b及び1cが得られていた。電流密度10mA/cm²での電解では生成物1bのみが選択的に生成し、電流効率は97%であった。一方電流密度を40mA/cm²に上昇させたところ、生成物1bの他に生成物1cが副生し、合計の電流効率は40%で、生成物1bの選択率は80%であった。

【0023】

【化2】



【0024】比較例1

陽極を導電性ダイヤモンドに換えて同面積のアモルファスカーボン（G C）としたこと以外は実施例1と同様の条件で基質1-メチルピロールの電解を行ったところ、電流密度10mA/cm²での電解では生成物1b生成の電流効率は僅か1%であり、一方電流密度を40mA/cm²に上昇させたところ、生成物1bと生成物1cの合計の電流効率は15%であった。従って実施例1と比較例1を比較すると、導電性ダイヤモンドを使用して行った電解シアン化反応は、アモルファスカーボンを使用した場合より、電流効率及び選択率とも大幅に改良されたことが分かる。

【0025】比較例2

陽極を導電性ダイヤモンドに換えて同面積の白金としたこと以外は実施例1と同様の条件で基質1-メチルピロールの電解を行ったところ、電流密度10mA/cm²での電解では生成物1bのみが生成し、その電流効率は90%で

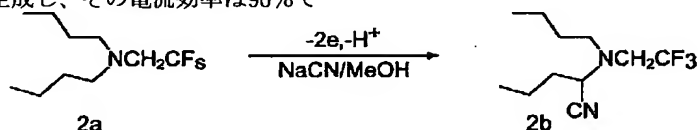
あり、一方電流密度を40mA/cm²に上昇させたところ、生成物1bと生成物1cの合計の電流効率は60%であり、生成物1bの選択率は78%であった。従って実施例1と比較例2を比較すると、貴金属である白金よりかなり安価な合成ダイヤモンドにより貴金属と同様の電流効率及び選択率が得られたことが分かる。

【0026】実施例2

基質として、40mMのジブチル-N-(2,2,2-トリフルオロエチル)アミン（物質2a）を使用したこと以外は実施例1と同条件で電解を行ったところ、生成物2bが得られた。生成物2bの収率は¹⁹F-NMRを用いて求めた。電流密度7mA/cm²での電解での電流効率は77%で、電流密度40mA/cm²での電解での電流効率は16%であった。

【0027】

【化3】



【0028】比較例3

陽極を導電性ダイヤモンドに換えて同面積のグラッシーカーボン（G C）としたこと以外は実施例2と同様の条件で基質ジブチル-N-(2,2,2-トリフルオロエチル)アミンの電解を行ったところ、電流密度10mA/cm²での電解では生成物1b生成の電流効率は0%であり、一方電流密度を40mA/cm²に上昇させたところ、電流効率は4%になった。

【0029】比較例4

陽極を導電性ダイヤモンドに換えて同面積の白金としたこと以外は実施例2と同様の条件で電解を行ったところ、電流密度7mA/cm²での電解では生成物2b生成の電流効率は75%であり、一方電流密度を40mA/cm²に上昇させたところ、電流効率は38%であった。

【0030】

【発明の効果】本発明は、少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含む電解用電極を使用して有機化合物を電解して、対応する有機シアン化合物を生成することを特徴とする有機化合物の電解製造方法である。本発明方法によると、貴金属電極より安価なダイヤモンド電極を使用して該貴金属電極を使用するのとはほぼ同等の収率及

び選択率で有機シアン化合物を電解製造できる。

【0031】本発明は、更に少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含むことを特徴とする有機シアン化合物の電解製造用電極を含み、該電極は基体や給電体にダイヤモンドを担持する通常の電極の他に、流動床や固定床用の三次元電極としても使用でき、この三次元電極の場合は電極面積が増大して反応効率が改良される。

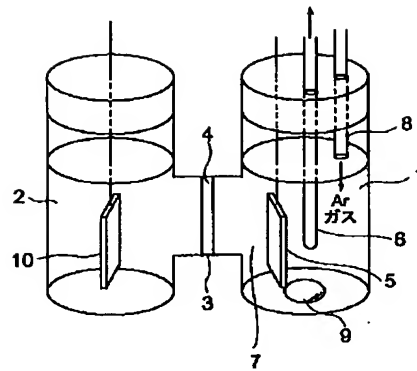
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機シアン化合物の電解製造方法に使用可能な隔膜型電解槽の概略断面図。

【符号の説明】

- | | |
|----|-------|
| 1 | 作用極室 |
| 2 | 対極室 |
| 3 | 連結筒 |
| 4 | ガラス隔膜 |
| 5 | 陽極 |
| 6 | 参照極 |
| 7 | 電解液 |
| 8 | 供給管 |
| 9 | 攪拌子 |
| 10 | 陰極 |

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 石井 英樹
東京都渋谷区笹塚 1-34-15
(72)発明者 錦 善則
神奈川県藤沢市藤沢 1丁目 1番の23の304

(72)発明者 古田 常人
神奈川県藤沢市遠藤733-2
Fターム(参考) 4K011 AA04 AA09 AA10 AA21 AA22
AA23 AA24 AA25 AA69 DA10
4K021 AC11 AC14 AC17 AC30 BA06
DB05 DB18 DB40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.